

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年10 月28 日 (28.10.2004)

PCT

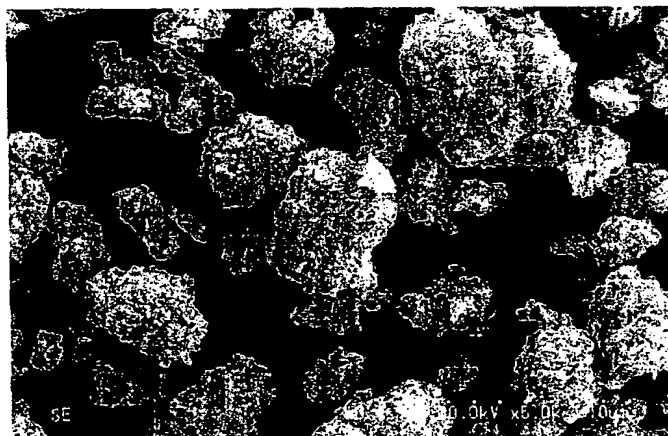
(10) 国際公開番号  
WO 2004/092073 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C01G 53/00, H01M 4/58  
 (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/003827  
 (22) 国際出願日: 2004 年3 月22 日 (22.03.2004)  
 (25) 国際出願の言語: 日本語  
 (26) 国際公開の言語: 日本語  
 (30) 優先権データ:  
 特願2003-112946 2003 年4 月17 日 (17.04.2003) JP  
 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): セイ  
 ミケミカル株式会社 (SEIMI CHEMICAL CO., LTD.)  
 [JP/JP]; 〒2538585 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3 丁目  
 2 番 1 0 号 Kanagawa (JP).  
 (72) 発明者; および  
 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 数原 学  
 (SUHARA, Manabu) [JP/JP]; 〒2538585 神奈川県茅ヶ  
 崎市茅ヶ崎3 丁目2 番 1 0 号 セイミケミカル株式  
 会社内 Kanagawa (JP). 三原 卓也 (MIHARA, Takuya)  
 [JP/JP]; 〒2538585 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3 丁目  
 2 番 1 0 号 セイミケミカル株式会社内 Kanagawa  
 (JP). 上田 幸一郎 (UEDA, Koichiro) [JP/JP]; 〒2538585  
 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3 丁目2 番 1 0 号 セイ  
 ミケミカル株式会社内 Kanagawa (JP). 若杉 幸渡  
 (WAKASUGI, Yukimitsu) [JP/JP]; 〒2538585 神奈川  
 県茅ヶ崎市茅ヶ崎3 丁目2 番 1 0 号 セイミケミカ  
 ル株式会社内 Kanagawa (JP).  
 (74) 代理人: 大原 拓也 (OHARA, Takuya); 〒1020082 東京  
 都千代田区一番町4 番地4 一番町笹田ビル 大原特  
 許事務所 Tokyo (JP).  
 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が  
 可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,

[続葉有]

(54) Title: LITHIUM-NICKEL-COBALT-MANGANESE CONTAINING COMPOSITE OXIDE, MATERIAL FOR POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, AND METHODS FOR PRODUCING THESE

(54) 発明の名称: リチウム-ニッケル-コバルト-マンガン含有複合酸化物およびリチウム二次電池用正極活物質用原料とそれらの製造方法



(57) Abstract: By reacting an aqueous solution of a nickel-cobalt-manganese salt, an aqueous solution of an alkali metal hydroxide and an ammonium ion donor under a particular condition, nickel-cobalt-manganese composite hydroxide agglomerated particles are synthesized wherein primary particles agglomerate and form secondary particles. Nickel-cobalt-manganese composite oxyhydroxide agglomerated particles, which are obtained by reacting an oxidant with the nickel-cobalt-manganese composite hydroxide agglomerated particles, and a lithium salt are dry-blended and fired in an oxygen-containing atmosphere, thereby forming a lithium-nickel-cobalt-manganese containing composite oxide represented by the general formula:  $\text{Li}_p\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{Co}_y\text{O}_{2-q}\text{F}_q$  (wherein  $0.98 \leq p \leq 1.07$ ,  $0.3 \leq x \leq 0.5$ ,  $0.1 \leq y \leq 0.38$ ,  $0 \leq q \leq 0.05$ ). This composite oxide can be a positive electrode active material for a lithium secondary battery which has a wide usable voltage range, a high charge/discharge cycle durability, a high capacity, and a high safety.

[続葉有]

WO 2004/092073 A1

BEST AVAILABLE COPY



BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: ニッケル-コバルト-マンガン塩水溶液と、アルカリ金属水酸化物水溶液と、アンモニウムイオン供給体とを特定条件下で反応させて一次粒子が凝集して二次粒子を形成したニッケル-コバルト-マンガン複合水酸化物凝集粒子を合成し、これに酸化剤を作用させてなるニッケル-コバルト-マンガン複合オキシ水酸化物凝集粒子とリチウム塩とを乾式混合し酸素含有雰囲気で焼成してなる、一般式  $\text{Li}_p\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{Co}_y\text{O}_{2-q}\text{F}_q$  (ただし、 $0.98 \leq p \leq 1.07$ ,  $0.3 \leq x \leq 0.5$ ,  $0.1 \leq y \leq 0.38$ ,  $0 \leq q \leq 0.05$ である。) で表されるリチウム-ニッケル-コバルト-マンガン含有複合酸化物で、使用可能な電圧範囲が広く、充放電サイクル耐久性が高く、容量が高くかつ安全性の高いリチウム二次電池用正極活物質を得る。

## 明 細 書

リチウム－ニッケル－コバルト－マンガン含有複合酸化物およびリチウム二次電池用正極活物質用原料とそれらの製造方法

## 技術分野

本発明は、リチウム二次電池の正極活物質として用いられる改良されたリチウム－ニッケル－コバルト－マンガン含有複合酸化物およびリチウム二次電池用正極活物質用原料とそれらの製造方法に関するものである。

## 背景技術

近年、機器のポータブル化、コードレス化が進むにつれ、小型、軽量でかつ高エネルギー密度を有する非水電解液二次電池に対する期待が高まっている。非水電解液二次電池用の活物質には、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMnO}_2$ などのリチウムと遷移金属の複合酸化物が知られている。

その中で特に最近では、安全性が高くかつ安価な材料として、リチウムとマンガンの複合酸化物の研究が盛んに行なわれており、これらを正極活物質に用いて、リチウムを吸蔵、放出することができる炭素材料等の負極活物質とを組み合わせることによる、高電圧、高エネルギー密度の非水電解液二次電池の開発が進められている。

一般に、非水電解液二次電池に用いられる正極活物質は、主活物質であるリチウムにコバルト、ニッケル、マンガンをはじめとする遷移金属を固溶させた複合酸化物からなる。その用いられる遷移金属の種類によって、電気容量、可逆性、作動電圧、安全性などの電極特性が異なる。

例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ のように、コバルトやニッケルを固溶させた $\text{R}-3\text{m}$ 菱面体岩塩層状複合酸化物を正極活物質に用いた非水電解液二次電池は、それぞれ $140\sim160\text{mAh/g}$ および $180\sim200\text{mAh/g}$ と比較的高い容量密度を達成できるとともに、 $2.7\sim4.3\text{V}$ といった高い電圧域で良好な可逆性を示す。

しかしながら、電池を加温した際に、充電時の正極活物質と電解液溶媒との反

応により電池が発熱しやすくなるという問題や、原料となるコバルトやニッケルが高価であるので活物質のコストが高くなる問題がある。

日本特開平10-27611号公報には、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ の特性を改良すべく、例えば $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ の提案と、その正極活物質  
5 中間体のアンモニウム錯体を利用した製造方法の開示がなされている。また、日本特開平10-81521号公報には、特定の粒度分布を有するリチウム電池用ニッケル-マンガン2元系水酸化物原料のキレート剤を用いた製造方法について提案がなされているが、いずれのものにおいても、充放電容量とサイクル耐久性と安全性の3者を同時に満足する正極活物質は得られていない。

10 また、日本特開2002-201028号公報および日本特開2003-59490号公報には、ニッケル-コバルト-マンガン共沈水酸化物がリチウム-ニッケル-コバルト-マンガン含有複合酸化物の原料として提案されている。

しかしながら、ニッケル-コバルト-マンガン共沈水酸化物をリチウム化合物と反応せしめて目的とするリチウム-ニッケル-コバルト-マンガン含有複合酸  
15 化物を製造するにあたり、リチウム化合物として水酸化リチウムを使用すると、リチウム化は比較的速やかに進行するが、水酸化リチウムを使用する場合は、1段の800~1000℃の焼成では焼結が進みすぎ、均一なりチウム化が困難であり、得られたリチウム含有複合酸化物の初期の充放電効率、初期放電容量、充放電サイクル耐久性が劣る問題があった。

20 これを避けるため、一旦500~700℃で焼成し、続いて焼成体を解砕したのち、さらに800~1000℃で焼成する必要があった。また、水酸化リチウムは炭酸リチウムに較べ高価であるばかりでなく、中間解砕や多段焼成等のプロセスコストが高い問題があった。

これに対して、リチウム化合物として安価な炭酸リチウムを用いた場合は、リ  
25 チウム化の反応が遅く、所望の電池特性を有するリチウム-ニッケル-コバルト-マンガン含有複合酸化物を工業的に製造するのが困難であった。

また、日本特開2003-86182号公報には、ニッケル-マンガン-コバルト複合水酸化物を400℃で5時間焼成し、水酸化リチウムと混合した後焼成する方法が提案されている。しかしながら、この合成法は原料水酸化物の焼成工  
30 程があるために、その分、工程が複雑になるとともに、製造コストが高くなり、

また、原料コストの高い水酸化リチウムを使用するなどの難点がある。

他方において、比較的安価なマンガン为原料とする  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  からなるスピネル型複合酸化物を活性物質に用いた非水電解液二次電池は、充電時の正極活性物質と電解液溶媒との反応による電池の発熱が比較的発生しにくいものの、容量が上述のコバルト系およびニッケル系活性物質にくらべ  $100 \sim 120 \text{ mAh/g}$  と低く、充放電サイクル耐久性が乏しいという課題があるとともに、3 V 未満の低い電圧領域で急速に劣化する課題もある。

また、斜方晶  $\text{Pmn}$  系あるいは単斜晶  $\text{C2/m}$  系の  $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_2$  あるいは  $\text{LiMn}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$  を用いた電池は、安全性は高く、初期容量が高く発現する例はあるものの、充放電サイクルにともなう結晶構造の変化が起こりやすく、サイクル耐久性が不充分となる問題がある。

したがって、本発明は、このような課題を解決するためになされたもので、その目的は、広い電圧範囲での使用を可能とし、容量が高く、充放電サイクル耐久性に優れた高安全性の非水電解液二次電池用正極材料を提供することにある。

#### 発明の開示

上記目的を達成するため、本発明は、ニッケル-コバルト-マンガン塩水溶液と、アルカリ金属水酸化物水溶液と、アンモニウムイオン供給体とをそれぞれ連続的または間欠的に反応系に供給し、その反応系の温度を  $30 \sim 70^\circ\text{C}$  の範囲内のほぼ一定温度とし、かつ、 $\text{pH}$  を  $1.0 \sim 1.3$  の範囲内のほぼ一定値に保持した状態で反応を進行させ、ニッケル-コバルト-マンガン複合水酸化物を析出させて得られる一次粒子が凝集して二次粒子を形成したニッケル-コバルト-マンガン複合水酸化物凝集粒子を合成し、上記複合水酸化物凝集粒子に酸化剤を作用させてニッケル-コバルト-マンガン複合オキシ水酸化物凝集粒子を合成し、少なくとも上記複合オキシ水酸化物とリチウム塩とを乾式混合し酸素含有雰囲気で焼成してなる、一般式  $\text{Li}_p\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{Co}_y\text{O}_{2-q}\text{F}_q$  (ただし、 $0.98 \leq p \leq 1.07$ ,  $0.3 \leq x \leq 0.5$ ,  $0.1 \leq y \leq 0.38$ ,  $0 \leq q \leq 0.05$  である。) で表されるリチウム-ニッケル-コバルト-マンガン含有複合酸化物(以下、単にリチウム含有複合酸化物ということがある。)を提供する。

上記一般式  $\text{Li}_p\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{Co}_y\text{O}_{2-q}\text{F}_q$  において、 $p$  が  $0.98$  未満で

あると放電容量が低下するので好ましくなく、また、1.07超であると放電容量が低下したり、充電時の電池内部のガス発生が多くなるので好ましくない。xが0.3未満であると安定なR-3m菱面体構造をとりにくくなるので好ましくなく、また、0.5を超えると安全性が低下するので好ましくない。xは好ましくは0.32~0.42が採用される。yが0.1未満であると初期充放電効率や大電流放電特性が低下するので好ましくなく、0.38超であると安全性が低下するので好ましくない。yは好ましくは0.23~0.35である。安全性を高くする観点からすれば、フッ素を含有させることが好ましい。qが0.05超であると、放電容量が低下するので好ましくない。qは好ましくは0.005~0.02である。さらに本発明では、NiとMnの原子比は $1 \pm 0.05$ であると電池特性が向上するので好ましい。

粉体プレス密度について、本発明によるリチウム含有複合酸化物の粉体プレス密度は $2.6 \text{ g/cm}^3$ 以上であることが好ましい。また、その結晶構造はR-3m菱面体構造であることが好ましい。

本発明のリチウム含有複合酸化物は、上記ニッケル-コバルト-マンガン複合オキシ水酸化物凝集粒子とリチウム塩とを混合し、好ましくは800~1050℃で4~40時間焼成することにより得られるが、反応に使用するリチウム塩としては、水酸化リチウム、炭酸リチウム、酸化リチウムが例示される。

また、本発明によれば、ニッケル-コバルト-マンガン塩水溶液と、アルカリ金属水酸化物水溶液と、アンモニウムイオン供給体とをそれぞれ連続的または間欠的に反応系に供給し、その反応系の温度を30~70℃の範囲内のほぼ一定温度とし、かつ、pHを10~13の範囲内のほぼ一定値に保持した状態で反応を進行させ、ニッケル-コバルト-マンガン複合水酸化物を析出させて得られる一次粒子が凝集して二次粒子を形成したニッケル-コバルト-マンガン複合水酸化物凝集粒子を合成し、ついで上記複合水酸化物に酸化剤を作用せしめて得られるニッケル-コバルト-マンガン複合オキシ水酸化物凝集粒子からなる、一般式 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{Co}_y\text{OOH}$ （ただし、 $0.3 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.38$ である。）で表されるリチウム二次電池用正極活物質用原料が提供される。

上記ニッケル-コバルト-マンガン複合オキシ水酸化物凝集粒子の比表面積は $4 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。また、粉体プレス密度が $2.0 \text{ g/cm}^3$

$\text{m}^3$ 以上であり、 $\text{Cu-K}\alpha$ 線を使用したX線回折において、 $2\theta$ が $19 \pm 1^\circ$ の回折ピークの半値幅が $0.3 \sim 0.5^\circ$ であることが好ましい。

#### 図面の簡単な説明

5 第1図は、本発明の実施例1で得られたニッケルーマンガンーコバルト共沈オキシ水酸化物凝集粒子粉末のXRD回折スペクトルグラフである。

第2図は、本発明の実施例1で得られたニッケルーマンガンーコバルト共沈オキシ水酸化物凝集粒子粉末のSEM写真（倍率5000）である。

10 第3図は、本発明の実施例1で得られたニッケルーマンガンーコバルト共沈オキシ水酸化物凝集粒子粉末のSEM写真（倍率30000）である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明では、ニッケルーコバルトーマンガン塩水溶液と、アルカリ金属水酸化物水溶液と、アンモニウムイオン供給体とをそれぞれ連続的または間欠的に反応系に供給し、その反応系の温度を $30 \sim 70^\circ\text{C}$ の範囲内のほぼ一定温度とし、かつ、 $\text{pH}$ を $10 \sim 13$ の範囲内のほぼ一定値に保持した状態で反応を進行させ、ニッケルーコバルトーマンガン複合水酸化物を析出させて得られる一次粒子が凝集して二次粒子を形成したニッケルーコバルトーマンガン複合水酸化物凝集粒子を合成し、ついで上記複合水酸化物に酸化剤を作用せしめて得られるニッケルーコバルトーマンガン複合オキシ水酸化物凝集粒子をリチウム塩と混合し焼成することにより、リチウムーニッケルーコバルトーマンガン複合酸化物を合成する。

上記ニッケルーコバルトーマンガン複合水酸化物凝集粒子の合成に用いられるニッケルーコバルトーマンガン塩水溶液としては、硫酸塩混合水溶液、硝酸塩混合水溶液、蔞酸塩混合水溶液、塩化物混合水溶液等が例示される。反応系に供給されるニッケルーコバルトーマンガン塩混合水溶液における金属塩の濃度は、合計で $0.5 \sim 2.5$ モル/L（リットル）が好ましい。

また、反応系に供給されるアルカリ金属水酸化物水溶液としては、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、水酸化リチウム水溶液が好ましく例示される。このアルカリ金属水酸化物水溶液の濃度は、 $15 \sim 35$ モル/Lが好ましい。

アンモニウムイオン供給体は、ニッケル等と錯塩を形成することにより、緻密かつ球状の複合水酸化物を得るために必要である。アンモニウムイオン供給体としては、アンモニア水、硫酸アンモニウム塩水溶液または硝酸アンモニウム塩等が好ましく例示される。アンモニアまたはアンモニウムイオンの濃度は2～20  
5 モル/Lが好ましい。

ニッケル-コバルト-マンガン複合水酸化物凝集粒子の製法を、より具体的に説明すると、ニッケル-コバルト-マンガン塩混合水溶液と、アルカリ金属水酸化物水溶液と、アンモニウムイオン供給体とを連続的もしくは間欠的に反応槽に供給し、反応槽のスラリーを強力に攪拌しつつ、反応槽のスラリーの温度を30  
10 ～70℃の範囲内の一定の温度（変動幅：±2℃好ましくは±0.5℃）に制御する。温度30℃未満では析出反応が遅く、球状の粒子を得にくくなる。70℃超ではエネルギーが多量に必要となるので好ましくない。特に好ましい反応温度は40～60℃の範囲内の一定の温度が選ばれる。

また、反応槽のスラリーのpHは、10～13の範囲内の一定のpH（変動幅  
15 : ±0.1、好ましくは±0.05）になるようにアルカリ金属水酸化物水溶液の供給速度を制御することにより保持する。pHが10未満であると結晶が成長し過ぎるので好ましくない。pHが13を超えるとアンモニアが気散しやすくなるとともに微粒子が多くなるので好ましくない。

反応槽における滞留時間は、0.5～30時間が好ましく、特に5～15時間  
20 が好ましい。スラリー濃度は500～1200 g/Lとするのが好ましい。スラリー濃度が500 g/L未満であると、生成粒子の充填性が低下するので好ましくない。1200 g/Lを超えると、スラリーの攪拌が困難となるので好ましくない。スラリー中のニッケルイオン濃度は、好ましくは100 ppm以下、特に好ましくは30 ppm以下である。ニッケルイオン濃度が高すぎると結晶が成長  
25 し過ぎるので好ましくない。

温度、pH、滞留時間、スラリー濃度およびスラリー中イオン濃度を適宜制御することにより、所望の平均粒径、粒径分布、粒子密度を有するニッケル-コバルト-マンガン複合水酸化物凝集粒子を得ることができる。反応は1段で行なう方法よりも多段で反応させる方法が、緻密かつ平均粒径4～12 μmの球状であ  
30 り、かつ、粒度分布の好ましい中間体を得られる。



ニッケル-コバルト-マンガン塩水溶液と、アルカリ金属水酸化物水溶液と、アンモニウムイオン供給体とをそれぞれ連続的もしくは間欠的に反応槽に供給し、反応によって生成されるニッケル-コバルト-マンガン複合水酸化物粒子を含むスラリーを、反応槽より連続的あるいは間欠的にオーバーフローあるいは抜き出し、これを濾過、水洗することにより、粉末状（粒子状）のニッケル-コバルト-マンガン複合水酸化物が得られる。生成物のニッケル-コバルト-マンガン複合水酸化物粒子は、生成粒子性状を制御するために一部を反応槽に戻してもよい。

ニッケル-コバルト-マンガン複合オキシ水酸化物凝集粒子は、上記ニッケル-コバルト-マンガン複合水酸化物凝集粒子に酸化剤を作用させることにより得られる。

具体例としては、ニッケル-コバルト-マンガン複合水酸化物合成反応槽のスラリー中に溶存空気等の酸化剤を共存させるか、あるいはニッケル-コバルト-マンガン複合水酸化物を水溶液に分散させてスラリーとし、酸化剤として、空気、次亜塩素酸ソーダ、過酸化水素水、過硫酸カリ、臭素等を供給し、10～60℃で5～20時間反応させ、得られた複合オキシ水酸化物凝集粒子を濾過水洗して合成される。次亜塩素酸ソーダ、過硫酸カリ、臭素等を酸化剤とするときは、平均金属価数が約3であるオキシ化された $\text{Ni}_x \cdot \text{Mn}_{1-x-y} \cdot \text{Co}_y \text{OOH}$ 共沈体が得られる。

ニッケル-コバルト-マンガン複合オキシ水酸化物凝集粒子の粉体プレス密度は $2.0 \text{ g/cm}^3$ 以上が好ましい。粉体プレス密度が $2.0 \text{ g/cm}^3$ 未満であると、リチウム塩と焼成した際のプレス密度を高くするのが困難となるので好ましくない。特に好ましい粉体プレス密度は $2.2 \text{ g/cm}^3$ 以上である。また、このニッケル-コバルト-マンガン複合オキシ水酸化物凝集粒子は略球状であることが望ましく、その平均粒径 $D_{50}$ は $3 \sim 15 \mu\text{m}$ が好ましい。

また、上記ニッケル-コバルト-マンガン複合オキシ水酸化物凝集粒子の金属の平均価数は2.6以上が好ましい。平均価数が2.6未満であると炭酸リチウムとの反応速度が低下するので好ましくない。平均価数は特に好ましくは2.8～3.2である。

本発明において、リチウム塩としては、炭酸リチウム、水酸化リチウム、酸化

リチウムが例示されるが、安価な炭酸リチウムが特に好ましい。炭酸リチウムは平均粒径  $1 \sim 50 \mu\text{m}$  の粉体が好ましい。

本発明によるリチウム－ニッケル－コバルト－マンガン複合酸化物の粉末を  $0.96 \text{ t/cm}^2$  の圧力でプレス充填したときの粉体プレス密度は  $2.6 \text{ g/cm}^3$  以上であることが好ましく、これによれば、活物質粉末にバインダと溶剤とを混合してスラリーとなして集電体アルミ箔に塗工・乾燥・プレスした際に体積当たりの容量を高くすることができる。

本発明によるリチウム－ニッケル－コバルト－マンガン複合酸化物の特に好ましい粉体プレス密度は  $2.9 \text{ g/cm}^3$  以上である。 $2.9 \text{ g/cm}^3$  以上の粉体プレス密度は、粉体の粒径分布を適正化することにより達成される。すなわち、粒径分布に幅があり、少粒径の体積分率が  $20 \sim 50\%$  であり、大粒径の粒径分布を狭くすること等により高密度化が図れる。

本発明は、ニッケル－コバルト－マンガン複合オキシ水酸化物を原料としてリチウム化合物と混合し焼成することにより、目的とするリチウム化した複合酸化物を合成するが、ニッケル－コバルト－マンガンの一部をさらに他の金属元素で置換することにより電池特性の向上を図ることができる。他の金属元素としては、Al, Mg, Zr, Ti, Sn, Fe が例示される。置換量としては、ニッケル－コバルト－マンガンの合計原子数の  $0.1 \sim 10\%$  が適当である。

本発明によるリチウム－ニッケル－コバルト－マンガン含有複合酸化物において、酸素原子の一部をフッ素で置換する場合は、リチウム化合物に加えてフッ素化合物を添加した混合物を使用して焼成する。フッ素化合物としては、フッ化リチウム、フッ化アンモニウム、フッ化ニッケル、フッ化コバルトを例示することができる。また、塩化フッ素やフッ素ガス、フッ化水素ガス、三フッ化チツン等のフッ素化剤を反応させてもよい。

本発明によるリチウム－ニッケル－コバルト－マンガン含有複合酸化物は、一例として、上記ニッケル－コバルト－マンガン複合オキシ水酸化物粉末とリチウム化合物粉末との混合物を酸素含有雰囲気中で固相法  $800 \sim 1050^\circ\text{C}$  にて  $4 \sim 40$  時間焼成することにより得られる。焼成は必要により、多段焼成で行ってもよい。

このリチウム二次電池用のリチウム含有複合酸化物は、特に充放電サイクル安

定性の面から、 $R = 3\text{ m}$  菱面体構造を有する活物質であることが好ましい。焼成雰囲気は酸素含有雰囲気であることが好ましく、これによれば高性能の電池特性が得られる。大気中でもリチウム化反応自体は進行するが、酸素濃度は25%以上が電池特性向上のために好ましく、特に好ましくは40%以上である。

5 本発明のリチウム含有複合酸化物の粉末に、アセチレンブラック、黒鉛、ケッチェンブラック等のカーボン系導電材と結合材を混合することにより正極合剤が形成される。結合材には、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアミド、カルボキシメチルセルロース、アクリル樹脂等が用いられる。本発明のリチウム含有複合酸化物の粉末と導電材と結合材ならびに結合材の溶媒または分散媒からなるスラリーをアルミニウム箔等の正極集電体に塗工・乾燥および  
10 プレス圧延せしめて正極活物質層を正極集電体上に形成する。

上記正極活物質層を備えたリチウム電池において、電解質溶液の溶媒としては炭酸エステルが好ましく採用される。炭酸エステルは環状、鎖状いずれも使用できる。環状炭酸エステルとしてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート  
15 ト等が例示される。鎖状炭酸エステルとしてはジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等が例示される。

上記炭酸エステルを単独でも2種以上を混合して使用してもよい。また、他の溶媒と混合して使用してもよい。また、負極活物質の材料によっては、鎖状炭酸  
20 エステルと環状炭酸エステルを併用すると、放電特性、サイクル耐久性、充放電効率が改良できる場合がある。また、これらの有機溶媒にフッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（例えばアトケム社カイナー）、フッ化ビニリデンーパーフルオロプロピルビニルエーテル共重合体を添加し、下記の溶質を加えることによりゲルポリマー電解質としてもよい。

25 溶質としては、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 等をアニオンとするリチウム塩のいずれか1種以上を使用することが好ましい。上記の電解質溶液またはポリマー電解質は、リチウム塩からなる電解質を前記溶媒または溶媒含有ポリマーに0.2～2.0 mol/Lの濃度で添加するのが好ましい。この範囲を逸脱すると、  
30 イオン伝導度が低下し、電解質の電気伝導度が低下する。より好ましくは0.5

～1.5 mol/Lが選定される。セパレータには多孔質ポリエチレン、多孔質ポリプロピレンフィルムが使用される。

負極活物質には、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な材料が用いられる。この負極活物質を形成する材料は特に限定されないが、例えばリチウム金属、リチウム合金、炭素材料、周期表14、15族の金属を主体とした酸化物、炭素化合物、炭化ケイ素化合物、酸化ケイ素化合物、硫化チタン、炭化ホウ素化合物等が挙げられる。

炭素材料としては、様々な熱分解条件で有機物を熱分解したものや人造黒鉛、天然黒鉛、土壤黒鉛、膨張黒鉛、鱗片状黒鉛等を使用できる。また、酸化物としては、酸化スズを主体とする化合物が使用できる。負極集電体としては、銅箔、ニッケル箔等が用いられる。

正極および負極は、活物質を有機溶媒と混練してスラリーとし、該スラリーを金属箔集電体に塗布、乾燥、プレスして得ることが好ましい。リチウム電池の形状についても特に制約はない。シート状（いわゆるフィルム状）、折り畳み状、巻回型有底円筒形、ボタン形等が用途に応じて選択される。

#### 実施例

次に、本発明を具体的な実施例1および実施例2について説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

#### 〔実施例1〕

2 L（リットル）の反応槽内に、イオン交換水を入れ内温を $50 \pm 1^\circ\text{C}$ に保持しつつ400 rpmで攪拌を行った。これに1.5 mol/Lの硫酸ニッケル、1.5 mol/Lの硫酸マンガン、1.5 mol/Lの硫酸コバルトを含有する金属硫酸塩水溶液を0.4 L/hr、また、1.5 mol/Lの硫酸アンモニウム水溶液を0.03 L/hr同時に供給しつつ、18 mol/L苛性ソーダ水溶液にて反応槽内のpHが $11.05 \pm 0.05$ を保つように連続的に供給した。定期的に反応槽内の母液を抜き出し、最終的にスラリー濃度が約700 g/Lとなるまでスラリーを濃縮した。反応槽から定期的に抜き出した母液中のニッケル濃度は20 ppmであった。目標のスラリー濃度となった後、 $50^\circ\text{C}$ で5時間熟成した後、濾過・水洗を繰り返して球状で平均粒径4  $\mu\text{m}$ のニッケル-マンガン

ーコバルト共沈水酸化物凝集粒子を得た。

0.071モル/Lのペルオキシニ硫酸カリウムと、1モル/Lの水酸化ナトリウムとを含有する水溶液60重量部に対して、このニッケルーマンガンーコバルト共沈水酸化物凝集粒子を1重量部の割合で混合し、15℃で8時間攪拌混合した。

反応後、濾過・水洗を繰り返し行い、乾燥することによりニッケルーマンガンーコバルト共沈オキシ水酸化物凝集粒子粉末 $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{OOH}$ を得た。

この粉末について、X線回折装置（理学電機社製RINT2100型）を用いてCu-K $\alpha$ 線を使用し、40KV-40mA, サンプリング間隔 $0.02^\circ$ , フーリエ変換積算時間2.0秒での粉末X線回折において得られたXRD回折スペクトルを図1に示す。図1により $\text{CoOOH}$ に類似の回折スペクトルが確認できた。また、 $2\theta$ が $19^\circ$ 付近の回折ピークの半値幅は $0.401^\circ$ であった。

また、20wt%硫酸水溶液中で、 $\text{Fe}^{2+}$ 共存下においてニッケルーマンガンーコバルト共沈オキシ水酸化物凝集粒子粉末を溶解し、ついで0.1mol/Lの $\text{KMnO}_4$ 溶液にて滴定を行った結果より、得られたニッケルーマンガンーコバルト共沈オキシ水酸化物凝集粒子粉末の平均価数は2.97であり、オキシ水酸化物を主体とする組成であることが確認できた。

このニッケルーマンガンーコバルト共沈オキシ水酸化物凝集粒子粉末の平均粒径は $4\mu\text{m}$ であった。また、BET法による比表面積は $13.3\text{m}^2/\text{g}$ であった。この粉末のSEM写真を図2、図3に示す。図2が倍率5000倍で、図3が倍率30000倍である。これにより、 $0.1\sim0.5\mu\text{m}$ の鱗片状一次粒子が多数凝集して二次粒子を形成していることが分かる。

また、このニッケルーマンガンーコバルト共沈オキシ水酸化物凝集粒子粉末を $0.96\text{t}/\text{cm}^2$ の圧力で油圧プレスして体積と重量とから粉末プレス密度を求めたところ、 $2.13\text{g}/\text{cm}^3$ であった。

このニッケルーマンガンーコバルト共沈オキシ水酸化物凝集粒子粉末と炭酸リチウム粉末とを混合し、酸素濃度40体積%の雰囲気中 $900^\circ\text{C}$ で焼成・粉砕して平均粒径 $6.5\mu\text{m}$ の $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ を合成した。この粉末のCu-K $\alpha$ によるX線回折分析の結果、R-3m菱面体層状岩塩型構造であるこ

とが分かった。

また、この $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 粉末を $0.96\text{ t/cm}^2$ の圧力で油圧プレスして体積と重量とから粉末プレス密度を求めたところ、 $2.6\text{ g/cm}^3$ であった。

- 5 この $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 粉末と、アセチレンブラックとポリフッ化ビニリデンとを83/10/7の重量比でN-メチルピロリドンに加えつつボールミル混合しスラリーとした。

- このスラリーを厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔正極集電体上に塗布し、 $150^\circ\text{C}$ にて乾燥してN-メチルピロリドンを除去した。しかる後に、ロールプレス圧延をして正極体を得た。

セパレータには厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ の多孔質ポリエチレンを用い、厚さ $300\text{ }\mu\text{m}$ の金属リチウム箔を負極に用いて負極集電体にニッケル箔を使用し、電解液には $1\text{ M LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$  (1:1)を用いてコインセル2030型をアルゴングローブボックス内で組立てた。

- 15 そして、 $50^\circ\text{C}$ の温度雰囲気下で、正極活物質 $1\text{ g}$ につき $30\text{ mA}$ で $4.3\text{ V}$ まで定電流充電し、正極活物質 $1\text{ g}$ につき $30\text{ mA}$ にて $2.7\text{ V}$ まで定電流放電して充放電サイクル試験を20回行ない、2回充放電後の放電容量と20回充放電後の放電容量との比率から容量維持率を求めた。

- また、 $25^\circ\text{C}$ の温度雰囲気下で、電池安全性評価のため、 $4.3\text{ V}$ 充電後のセルを解体し、正極をエチレンカーボネートとともに密閉容器に入れて試料となし、示差走査熱量測定装置を用い、昇温せしめた時の発熱開始温度を求めた。

初期容量は $164\text{ mAh/g}$ 、容量維持率は $94\%$ 、発熱開始温度は $238^\circ\text{C}$ であった。

#### [実施例2]

- 25 2 L (リットル) の反応槽内に、上記実施例1で得られた母液を1.8 L入れ、内温を $50\pm 1^\circ\text{C}$ に保持しつつ $250\text{ rpm}$ で攪拌を行った。これに $1.5\text{ mol/L}$ の硫酸ニッケル、 $1.5\text{ mol/L}$ の硫酸マンガ、 $1.5\text{ mol/L}$ の硫酸コバルトを含有する金属硫酸塩水溶液を $0.4\text{ L/hr}$ 、また、 $1.5\text{ mol/L}$ の硫酸アンモニウム水溶液を $0.03\text{ L/hr}$ 同時に供給しつつ、 $18\text{ mol/L}$ 苛性ソーダ水溶液にて反応槽内の $\text{pH}$ が $11.05\pm 0.05$ を保つよ

うに連続的に供給した。定期的に反応槽内の母液を抜き出し、最終的にスラリー濃度が約  $1000 \text{ g/L}$  となるまでスラリーを濃縮した。反応槽から定期的に抜き出した母液中のニッケル濃度は  $22 \text{ ppm}$  であった。目標のスラリー濃度となった後、 $50^\circ\text{C}$  で5時間熟成した後、濾過・水洗を繰り返してニッケル-マンガン-コバルト共沈水酸化物凝集粒子を得た。

上記実施例1と同様に、ペルオキシニ硫酸カリウムと水酸化ナトリウムにて得られたニッケル-マンガン-コバルト共沈水酸化物凝集粒子を処理し、ニッケル-マンガン-コバルト共沈オキシ水酸化物凝集粒子粉末  $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{OOH}$  を得た。

10 X線回折において得られたXRD回折スペクトルは、 $\text{CoOOH}$  に類似の回折スペクトルであることを確認できた。また、 $2\theta$  が  $19^\circ$  付近の回折ピークの半値幅は  $0.396^\circ$  であった。

また、上記実施例1と同様に平均価数を求めたところ、得られたニッケル-マンガン-コバルト共沈オキシ水酸化物凝集粒子粉末の平均価数は2.95であり、  
15 オキシ水酸化物を主体とする組成であることが確認できた。

このニッケル-マンガン-コバルト共沈オキシ水酸化物凝集粒子粉末の平均粒径は  $9 \mu\text{m}$  で、BET法による比表面積は  $8.5 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。また、このニッケル-マンガン-コバルト共沈オキシ水酸化物凝集粒子粉末を  $0.96 \text{ t/cm}^2$  の圧力で油圧プレスして体積と重量とから粉末プレス密度を求めたところ、  
20  $2.19 \text{ g/cm}^3$  であった。

このニッケル-マンガン-コバルト共沈オキシ水酸化物凝集粒子粉末と炭酸リチウム粉末とを混合し、酸素濃度50体積%の雰囲気中  $900^\circ\text{C}$  で焼成・粉砕して平均粒径  $10 \mu\text{m}$  の  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  を合成した。この粉末のCu-K $\alpha$ によるX線回折分析の結果、R-3m菱面体層状岩塩型構造であることが分かった。  
25

また、この  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  粉末を  $0.96 \text{ t/cm}^2$  の圧力で油圧プレスして体積と重量とから粉末プレス密度を求めたところ、 $2.7 \text{ g/cm}^3$  であった。

この  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  粉末を用いて、上記実施例1と同様にして  
30 コインセルを作製し、 $50^\circ\text{C}$  の温度雰囲気下で、正極活物質  $1 \text{ g}$  につき  $30 \text{ mA}$

で4.3 Vまで定電流充電し、正極活物質1 gにつき30 mAにて2.7 Vまで定電流放電して充放電サイクル試験を20回行ない、2回充放電後の放電容量と20回充放電後の放電容量との比率から容量維持率を求めた。

5 また、25℃の温度雰囲気下で、電池安全性評価のため、4.3 V充電後のセルを解体し、正極をエチレンカーボネートとともに密閉容器に入れて試料となし、示差走査熱量測定装置を用い、昇温せしめた時の発熱開始温度を求めた。

初期容量は162 mAh/g、容量維持率は95%、発熱開始温度は240℃であった。

#### 10 産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明のリチウム含有複合酸化物は、活物質としてリチウム二次電池に利用した際に、広い電圧範囲での使用を可能とし、容量が高く、充放電サイクル耐久性に優れ、しかも安全性の高い電池が得られる。



## 請 求 の 範 囲

1. ニッケル-コバルト-マンガン塩水溶液と、アルカリ金属水酸化物水溶液と、アンモニウムイオン供給体とをそれぞれ連続的または間欠的に反応系に供給し、その反応系の温度を30～70℃の範囲内のほぼ一定温度とし、かつ、pHを10～13の範囲内のほぼ一定値に保持した状態で反応を進行させ、ニッケル-コバルト-マンガン複合水酸化物を析出させて得られる一次粒子が凝集して二次粒子を形成したニッケル-コバルト-マンガン複合水酸化物凝集粒子を合成し、上記複合水酸化物凝集粒子に酸化剤を作用させてニッケル-コバルト-マンガン複合オキシ水酸化物凝集粒子を合成し、少なくとも上記複合オキシ水酸化物とリチウム塩とを乾式混合し酸素含有雰囲気中で焼成してなる、一般式  $Li_p Ni_x Mn_{1-x-y} Co_y O_{2-q} F_q$  (ただし、 $0.98 \leq p \leq 1.07$ ,  $0.3 \leq x \leq 0.5$ ,  $0.1 \leq y \leq 0.38$ ,  $0 \leq q \leq 0.05$ である。) で表されるリチウム-ニッケル-コバルト-マンガン含有複合酸化物。
2. 粉体プレス密度が  $2.6 \text{ g/cm}^3$  以上であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のリチウム-ニッケル-コバルト-マンガン含有複合酸化物。
3. R-3m菱面体構造であることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載のリチウム-ニッケル-コバルト-マンガン含有複合酸化物。
4. 請求の範囲第1項ないし第3項のいずれか1項に記載のリチウム-ニッケル-コバルト-マンガン含有複合酸化物を製造する方法であって、
- ニッケル-コバルト-マンガン塩水溶液と、アルカリ金属水酸化物水溶液と、アンモニウムイオン供給体とをそれぞれ連続的または間欠的に反応系に供給し、その反応系の温度を30～70℃の範囲内のほぼ一定温度とし、かつ、pHを10～13の範囲内のほぼ一定値に保持した状態で反応を進行させ、ニッケル-コバルト-マンガン複合水酸化物を析出させて得られる一次粒子が凝集して二次粒子を形成したニッケル-コバルト-マンガン複合水酸化物凝集粒子を合成する工程と、
- 上記複合水酸化物凝集粒子に酸化剤を作用させてニッケル-コバルト-マンガン複合オキシ水酸化物凝集粒子を合成する工程と、
- 上記複合オキシ水酸化物凝集粒子とリチウム塩とを乾式混合し酸素含有雰囲気

で焼成する工程とを含む、

一般式  $\text{Li}_p\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{Co}_y\text{O}_{2-q}\text{F}_q$  (ただし、 $0.98 \leq p \leq 1.07$ ,  $0.3 \leq x \leq 0.5$ ,  $0.1 \leq y \leq 0.38$ ,  $0 \leq q \leq 0.05$  である。) で表されるリチウム-ニッケル-コバルト-マンガン含有複合酸化物の製造方法。

5 5. リチウム塩が炭酸リチウムであることを特徴とする請求の範囲第4項に記載のリチウム-ニッケル-コバルト-マンガン含有複合酸化物の製造方法。

6. ニッケル-コバルト-マンガン塩水溶液と、アルカリ金属水酸化物水溶液と、アンモニウムイオン供給体とをそれぞれ連続的または間欠的に反応系に供給し、その反応系の温度を  $30 \sim 70^\circ\text{C}$  の範囲内のほぼ一定温度とし、かつ、pH を  $10 \sim 13$  の範囲内のほぼ一定値に保持した状態で反応を進行させ、ニッケル-コバルト-マンガン複合水酸化物を析出させて得られる一次粒子が凝集して二次粒子を形成したニッケル-コバルト-マンガン複合水酸化物凝集粒子を合成し、上記複合水酸化物凝集粒子に酸化剤を作用して得られるニッケル-コバルト-マンガン複合オキシ水酸化物凝集粒子からなる、一般式  $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{Co}_y\text{OOH}$  (ただし、 $0.3 \leq x \leq 0.5$ ,  $0.1 \leq y \leq 0.38$  である。) で表されるリチウム二次電池用正極活物質用原料。

7. 比表面積が  $4 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$  であることを特徴とする請求の範囲第6項に記載のリチウム二次電池用正極活物質用原料。

8. 粉体プレス密度が  $2.0 \text{ g}/\text{cm}^3$  以上であることを特徴とする請求の範囲第6項または第7項に記載のリチウム二次電池用正極活物質用原料。

9.  $\text{Cu-K}\alpha$  線を使用したX線回折において  $2\theta$  が  $19 \pm 1^\circ$  の回折ピークの半値幅が  $0.3 \sim 0.5^\circ$  であることを特徴とする請求の範囲第6項、第7項または第8項に記載のリチウム二次電池用正極活物質用原料。

10. 請求の範囲第6項ないし第9項のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用正極活物質用原料を製造する方法であって、

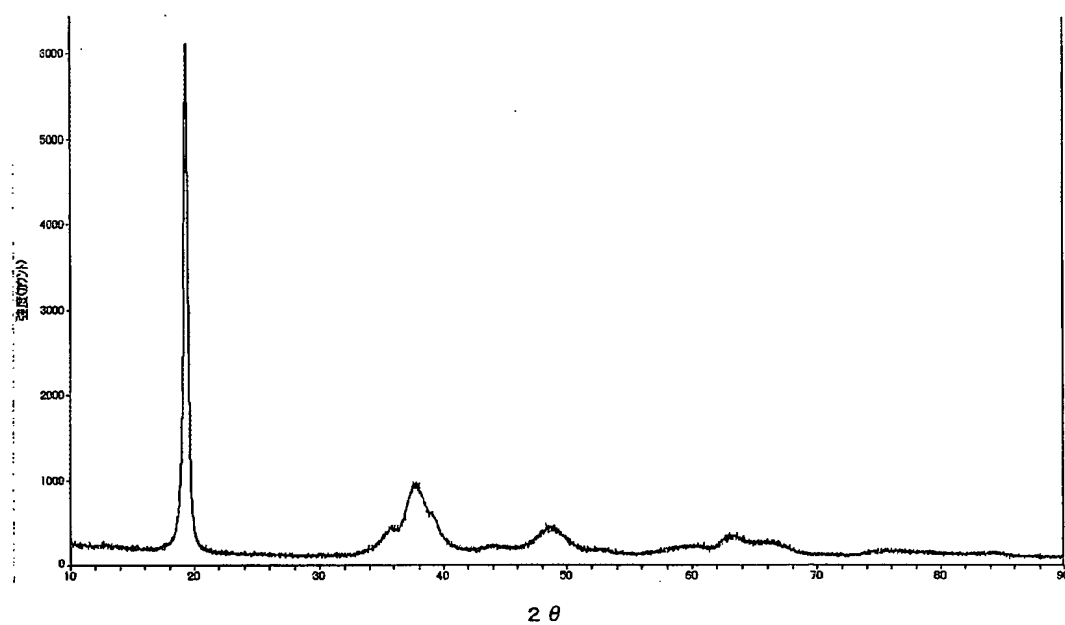
ニッケル-コバルト-マンガン塩水溶液と、アルカリ金属水酸化物水溶液と、アンモニウムイオン供給体とをそれぞれ連続的または間欠的に反応系に供給し、その反応系の温度を  $30 \sim 70^\circ\text{C}$  の範囲内のほぼ一定温度とし、かつ、pH を  $10 \sim 13$  の範囲内のほぼ一定値に保持した状態で反応を進行させ、ニッケル-コバルト-マンガン複合水酸化物を析出させて得られる一次粒子が凝集して二次粒

子を形成したニッケル－コバルト－マンガン複合水酸化物凝集粒子を合成する工程と、

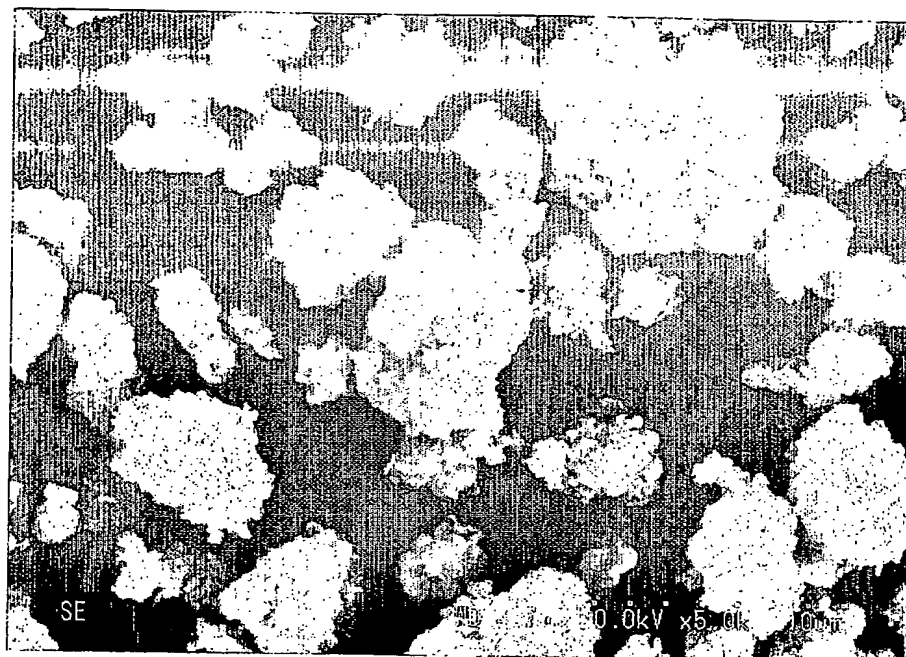
上記複合水酸化物凝集粒子に酸化剤を作用させてニッケル－コバルト－マンガン複合オキシ水酸化物凝集粒子を合成する工程とを含む、

- 5 一般式  $Ni_xMn_{1-x-y}Co_yOOH$  (ただし、 $0.3 \leq x \leq 0.5$ ,  $0.1 \leq y \leq 0.38$  である。) で表されるリチウム二次電池用正極活物質用原料の製造方法。

第 1 図



第 2 図



第 3 図



BEST AVAILABLE COPY